

課題番号 2007B1942
課題名 末端を官能基修飾した高機能ゴム材料の開発(2)
実験責任者 JSR 株式会社 富永哲雄
共同研究者 JSR 株式会社 曽根卓男, 湯淺毅
ビームライン BL19B2

研究目的 タイヤの転がり抵抗低減は自動車の燃費向上の重要な因子であり、近年材料面からの改良が強く求められている。タイヤの転がり抵抗は、地面と接するタイヤトレッド部分が示すヒステリシスロスと相関することが知られている。トレッド部材は、主に合成ゴムと補強剤で構成されているが、そのヒステリシスロスは、ゴム同士またはそれ自身による、ゴムと補強剤との間の摩擦、及び、補強剤同士の摩擦によるエネルギー損失に起因すると考えられている。タイヤ用フィラーとしては従来からカーボンブラックが使われてきたが、転がり抵抗とウェットスキッド特性の両方を改善できることからシリカが主流になりつつある。このような背景から、シリカ配合ゴムのヒステリシスロス低減の目的で末端変性した溶液重合 SBR(スチレンブタジエンゴム)が開発されている。末端変性は、ポリマー末端がシリカと結合することにより、混練時にシリカが微分散することでフィラー由来のロスの低減を、さらに、ポリマーの自由末端数を減少させることによりポリマー由来のロス低減を図るものである。そこで、前回末端変性の有無によるシリカの分散状態の違いを調べる目的で、シリカ配合 SBR について BL19B2 で超小角 X 線散乱 (USAXS)測定を行った。その結果、BL19B2 の USAXS 測定はゴム中のシリカの構造解析に有効であることが分かった。今回の実験では、異なるシリカ種の末端変性 SBR 中での分散状態の違いを調べるため、一次粒径および二次粒径の異なる 3 種のシリカを配合した試料の USAXS 測定を行った。

実験方法 末端にシリカと反応する官能基を導入した末端変性 SBR および官能基を持たない未変性 SBR を一般的なアニオン重合法により合成した。これらの SBR にシリカ、硫黄、ゴム配合薬品を配合し、バンバリー型ミキサーにより混練りし、160 のプレス加硫成型機でシート状の加硫物を作成し測定に用いた。シリカは一次粒径および二次粒径が、それぞれ、16nm、10 μ m のシリカ A、16nm、200 μ m のシリカ B、30nm、10 μ m のシリカ C の 3 種類用意した。USAXS 測定は BL19B2 で行った。X 線エネルギー 24keV、カメラ長 35m の条件で、検出器としてイメージングプレートを用い USAXS データを得た。

結果と考察 Fig.1 にシリカ A、B、および C を末端変性 SBR に配合した試料の USAXS プロファイルを示す。いずれの試料においても $q=0.1\text{nm}^{-1}$ 付近にシリカの一次凝集構造に由来すると考えられるショルダーが観測された。一方、未変性 SBR 試料の USAXS プロファイル(Fig.2)では、いずれのシリカについても末端変性試料のようなショルダーは観測されなかった。末端変性 SBR 試料ではシリカは数十 nm 程度の一次凝集体まで碎けて分散しているのに対し、未変性 SBR 試料ではシリカは十分に微分散されず大きな凝集塊のまま分散していると考えられる。

Fig.1 の試料間の USAXS プロファイルと比較すると、シリカ A, B のショルダー形状がほぼ一致していることが分かる。シリカ A, B は一次粒径が同じで二次粒径の異なるものであるが、末端変性の効果によりもとの二次凝集構造が破壊され、一次粒子に起因する同様の一次凝集構造を示しているものと考えられる。また、シリカ C のショルダー形状はシリカ A, B と異なることが分かる。これは、シリカ C の一次粒径がシリカ A, B と異なるために異なる一次凝集構造をとったためと考えられる。

末端変性 SBR 中におけるシリカの一次凝集構造を数値的に表すため、回転楕円体モデル¹を用いて USAXS プロファイルを解析した。シリカ A, B の一次凝集体は、短軸の半径がいずれも 16nm、アスペクト比がそれぞれ 10 および 11 の回転楕円体として表すことができる。また、シリカ C の一次凝集体は、短軸の半径が 22nm、アスペクト比が 7 の回転楕円体となった。シリカ A, B と C で一次凝集体の形状パラメータが異なるが、この違いは一次粒子の違いによるものと考えられる。

末端変性 SBR 試料の USAXS プロファイルにおいて、ショルダーより小さな q 領域はべき乗則に従っている。これは、上記のシリカ一次凝集体がフラクタル的な自己相似構造を形成していることを示すものである。この自己相似構造の試料間の違いについては、今回の結果だけで議論するのは困難で、より小角側まで散乱データをとる必要があると考えられる。

今回の実験から、末端変性 SBR 中のシリカは一次粒子により決められると考えられる一次凝集体まで碎かれ、それらの一次凝集体は自己相似構造を形成していることが分かった。

参考文献

¹ T. Koga, et al., *Langmuire*, **21**, 11409 (2005).

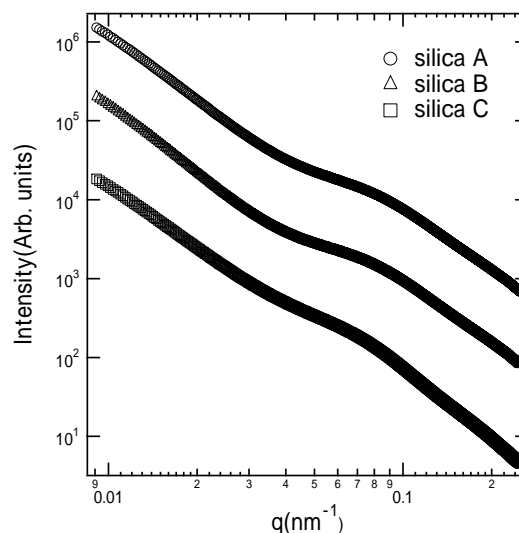


Fig.1 USAXS scattering profiles of modified SBR.

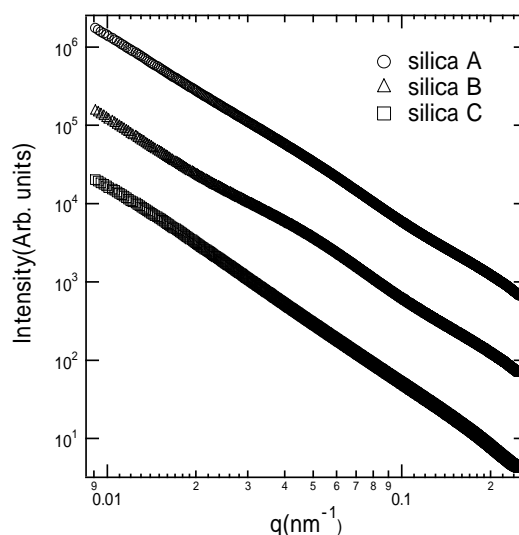


Fig.2 USAXS scattering profiles of non modified SBR.